

ОЦЕНКА МЕЖИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ СРЕДНЕИОННЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ

Булгакова А. В., Бондарев Н. В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

AlenaV.Bulgakova@mail.ru

Учет взаимодействий в растворах электролитов связан с расчетом среднеионных коэффициентов активности электролитов, которые в общем случае являются функцией концентрации электролита (и других электролитов), природы растворителя, температуры и давления.

Вывод уравнений Дебая-Хюккеля для расчета среднеионных коэффициентов активности электролитов в растворах подробно рассмотрен в научной и учебной литературе. Эти уравнения позволяют оценить коэффициенты активности электролитов только в довольно разбавленных растворах. Оценить среднеионные коэффициенты активности в широких интервалах изменения концентрации электролита можно на основе квазикристаллической модели раствора электролитов.

В 1982 г. Е.М. Кузнецовой было предложено уравнение для описания концентрационной зависимости среднеионных коэффициентов активности 1,1 - электролитов [1], а в 1986 г. - для электролитов любого типа зарядности [2], строгое обоснование которых дано в 1992 г. на основе корреляционных функций распределения.

Цель работы заключалась в расчёте коэффициентов активности сильного электролита на основе квазикристаллической модели по уравнению, предложенному Е.М. Кузнецовой, и оценке адекватности данного описания путём сравнения рассчитанных значений с литературными данными и значениями, полученными при расчёте по альтернативным уравнениям (Робинсона-Стокса, Калякина-Сурсяковой, Афанасьева-Голубева).

Уравнение Кузнецовой, содержащее один подгоночный параметр, имеет следующий вид:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{Az_+z_-q}{RT} \left[-\frac{2}{3} \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{m^{\frac{1}{3}}}{v^{\frac{2}{3}}} + 10^{-8.2} \left(d_{0,A^2}^2 - \frac{\Phi_{0,A^3}}{d_{0,A}} \right) \cdot m + \frac{7}{6} \cdot 10^{-8.3} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} v^{\frac{1}{3}} \Phi_{0,A} m^{\frac{4}{3}} \right] =$$

$$= z_+z_-q \left[-0,89567 \frac{m^{\frac{1}{3}}}{v^{\frac{2}{3}}} + 0,0095812 \left(d_{0,A^2}^2 - \frac{\Phi_{0,A^3}}{d_{0,A}} \right) m + 0,00094398 v^{\frac{1}{3}} \Phi_{0,A} m^{\frac{4}{3}} \right],$$

где q - величина зарядов ионов модельного электролита (состоящего из двух ионов, заряд катиона которого равен заряду аниона), на который заменяется поливалентный электролит для возможности описания его свойств посредством квазикристаллической модели, при этом (усреднение проведено таким образом, чтобы модельный электролит создавал в растворе такую же ионную силу, как и

исходный поливалентный) $q^2 = \frac{z_+^2 v_+ + z_-^2 v_-}{2}$, где v_+ и v_- – число катионов и анионов, характерное для данного электролита, z_+ и z_- – заряд катиона и аниона соответственно;

$$\Phi = \frac{\alpha_+ v_+}{v_-} + \frac{\alpha_- v_-}{v_+},$$

где α – поляризуемость ионов;

d_0 – величина наибольшего сближения модельных ионов.

В работе [3] предложена следующая зависимость параметров наибольшего сближения ионов от их кристаллохимических радиусов в случае двухатомных электролитов, установленная эмпирическим путём:

$$d_0 = r_0 \left(1 + k \frac{\varepsilon}{r_p} \frac{r_a}{r_k} \ln \frac{r_p}{r_k} \right)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость растворов;

r_k, r_a – радиусы катиона и аниона рассматриваемых соединений соответственно,

r_p – радиус растворителя,

k – коэффициент пропорциональности.

Итоги работы: i) рассмотрен вывод уравнения концентрационной зависимости коэффициентов активности сильных электролитов любого валентного типа на основе квазикристаллической модели; ii) рассчитаны коэффициенты активности KCl в водном растворе при различных концентрациях растворенного вещества по уравнениям Кузнецовой, Робинсона-Стокса, Калякина-Сурсяковой, Афанасьева-Голубева; iii) проведен сравнительный анализ рассчитанных среднеионных коэффициентов активности электролитов с данными, полученными экспериментальными методами; iv) уравнение Кузнецовой можно успешно применять для описания среднеионных коэффициентов активности сильных электролитов в широком диапазоне концентраций; v) для установления адекватности уравнения Кузнецовой для расчёта коэффициентов активности растворов электролитов, содержащих комплексный катион, необходимы дальнейшие исследования.

[1] Кузнецова Е.М. Вывод уравнения концентрационной зависимости коэффициента активности сильного 1,1-валентного электролита // ЖФХ. – 1984. – Т.58, №5. – С. 1286-1290.

[2] Кузнецова Е.М. Описание концентрационного коэффициента активности в растворах сильных электролитов любого валентного типа в широком диапазоне изменения концентраций // ЖФХ. – 1986. – Т.60, №9. – С. 2227-2232.

[3] Кузнецова Е.М. О корреляции между эффективными значениями параметров наибольшего сближения ионов и их кристаллохимическими радиусами при описании концентрационных коэффициентов активности // ЖФХ. – 1984. Т.58, №6. – С. 1523-1525.